

04.10.2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

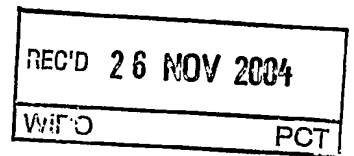
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    9 月 3 0 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 3 4 0 6 1 2  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 3 - 3 4 0 6 1 2 ]

出      願      人                      内 山    幸 助  
Applicant(s):

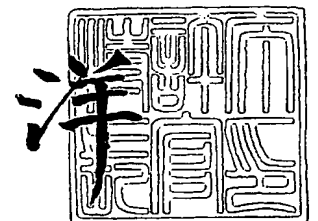


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 1 月 1 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 P039000197  
【提出日】 平成15年 9月30日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【発明者】  
    【住所又は居所】 京都府長岡京市神足下八ノ坪 3 3 - 1  
    【氏名】 内山 幸助  
【特許出願人】  
    【住所又は居所】 京都府長岡京市神足下八ノ坪 3 3 - 1  
    【氏名又は名称】 内山 幸助  
【代理人】  
    【識別番号】 100068032  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 武石 靖彦  
    【電話番号】 (075)241-0880  
    【ファクシミリ番号】 (075)255-2677  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100080333  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 村田 紀子  
    【電話番号】 (075)241-0880  
    【ファクシミリ番号】 (075)255-2677  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100115222  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 徳岡 修二  
    【電話番号】 (075)241-0880  
    【ファクシミリ番号】 (075)255-2677  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 039273  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【物件名】 委任状 1  
    【援用の表示】 平成15年9月22日提出の包括委任状提出書に添付差出のものを援用する。

**【書類名】特許請求の範囲****【請求項 1】**

20ml のバイアル瓶にサンプル 10g を入れ、180℃、1 分間加熱後のヘッドスペースに含まれる含窒素環状香気成分の合計発生量が 10ppm 未満である澱粉組成物。

**【請求項 2】**

上記含窒素環状香気成分が 5-アセチル-2,3-ジヒドロ-1,4-チアジン、2-アセチル-テトラヒドロピリジン、2-プロピオニル-1-ピロリン、2-アセチル-1-ピロリンおよびアセチルピラジンからなる群から選ばれ少なくとも一種である請求項 1 の澱粉組成物。

**【請求項 3】**

澱粉重量に対して 0.01～0.5 重量%の酸類及びフェノール類からなる群から選ばれ少なくとも一種の化合物を添加し、澱粉を加水分解し、脱水縮重合させたものからなる請求項 1 または 2 の澱粉組成物。

**【請求項 4】**

熱可塑性樹脂とブレンドされている請求項 1～3 いずれか 1 項の澱粉組成物。

**【請求項 5】**

請求項 1～4 いずれか 1 項の澱粉組成物を主原料として製造される成形物。

**【書類名】明細書****【発明の名称】澱粉組成物****【技術分野】****【0001】**

本発明は、変性澱粉およびその組成物に関する。

**【背景技術】****【0002】**

澱粉に熱可塑性を付与する方法は澱粉を変性することで得られ、種々提案が既になされている。また、熱可塑性の澱粉と熱可塑性の樹脂をポリブレンドした組成物、またその成形物の提案もなされている。

**【0003】**

特許文献1には澱粉のグルコース主鎖中にエステル基などを導入することにより、澱粉主鎖に柔軟性を付与し、澱粉に熱可塑性を付与する提案がなされている。

**【0004】**

特許文献2には澱粉のグルコース主鎖中にエステル基などを導入し、澱粉主鎖に柔軟性を付与し、熱可塑性を付与した澱粉と熱可塑性樹脂、特に生分解性樹脂とポリブレンドした組成物が記載されている。

**【0005】**

一般に熱可塑性を付与した澱粉を成形する際には高温に加熱成形することが多い。しかし、澱粉は加熱されると焦げた臭いがする。特に廉価なとうもろこし澱粉は香ばしい強い臭いがする。とうもろこしの食品であれば良いが、一般的な成形物にこの臭いは不都合なことが多い。この澱粉の焦げた臭いを除去する方法は未だ提案されていない。

【特許文献1】WO 03/014164 A

【特許文献2】WO 03/014217 A

**【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

本発明は、熱可塑性を付与された澱粉を成形する際に発生する焦げた臭いが除去、低減された澱粉組成物およびこの澱粉組成物を主原料とする成形物を廉価に提供することを課題とする。

**【課題を解決するための手段】****【0007】**

本発明の澱粉組成物は、20mlのバイアル瓶にサンプル10gを入れ、180℃、1分間加熱後のヘッドスペースに含まれる含窒素環状香気成分の合計発生量が10ppm未満であるものである。含窒素環状香気成分は、一般に5-アセチル-2,3-ジヒドロ-1,4-チアジン、2-アセチル-テトラヒドロピリジン、2-プロピオニル-1-ピロリン、2-アセチル-1-ピロリンおよびアセチルピラジンなどである。

かかる澱粉組成物は、澱粉重量に対して0.01~0.5重量%の酸類及びフェノール類からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を添加し、澱粉を加水分解し、脱水縮重合させることによって得られる。本発明の澱粉組成物は、熱可塑性樹脂とブレンドされていてもよい。本発明の澱粉組成物を主原料として、実用性ある成形物を得ることもできる。

**【発明の効果】****【0008】**

澱粉の焦げた臭いが付着した成形物を例えば食品容器に使用する場合、内容物と異なる澱粉臭により、用途制限を受ける。本発明の澱粉組成物は100℃以上に加熱しても澱粉の焦げた臭いがしないため、澱粉組成物を主原料として製造された成形物にも、澱粉の焦げた臭いがしないため汎用性ある製品を得ることができる。

**【発明を実施するための最良の形態】****【0009】**

本発明の澱粉組成物は180℃、1分間加熱後のヘッドスペースに含まれる含窒素環状香氣成分の合計発生量が10ppm未満である澱粉組成物である。また、本発明は、熱可塑性樹脂とブレンドされている澱粉組成物、及びこの澱粉組成物を主原料として製造される成形物をも含む。澱粉組成物における、180℃、1分間加熱後のヘッドスペースに含まれる含窒素環状香氣成分の合計発生量は10ppm未満でよいが、特に1ppm以下であるのが好ましく、さらに好ましくは0.1ppm以下である。

#### 【0010】

ポップコーン臭は5-アセチル-2,3-ジヒドロ-1,4-チアジン、2-アセチル-テトラヒドロピリジン、2-プロピオニル-1-ピロリン、2-アセチル-1-ピロリンおよびアセチルピラジンなどの含窒素環状香氣成分からなることをミュンヘン工科大学の1995年年報にGrosch. Wが報告している。香氣成分は極微量で臭うが、組成物の場合は香氣成分の蒸気圧が重要であり、香氣成分の種類、組成物の溶解度により蒸気圧は変化する。

#### 【0011】

本発明者はこれらの含窒素環状香氣成分がピリジンと同様にアルカリ性を示すことに着目し、酸でこれらの香氣成分を中和し、塩を生成させることにより、香氣成分の蒸気圧を低下させ、澱粉の焦げた臭いを除去低減することに成功した。

#### 【0012】

中和に使用する化合物には、酸類、例えば塩酸、硫酸、亜硫酸、燐酸、亜燐酸、硝酸、亜硝酸などの無機酸、酢酸、酪酸、乳酸、コハク酸、蔞酸、クエン酸、リンゴ酸、アスコルビン酸、安息香酸、ケイ皮酸などのカルボン酸；及びフェノール類、例えばフェノール、p-ニトロフェノール、クレゾール、p-ニトロクレゾール、ナフトール、2,6ジメトキシフェノール、2,6ジヒドロキシ-4メトキシアセトフェノン、p-オキシ安息香酸イソブチル、p-オキシ安息香酸イソプロピル、p-オキシ安息香酸エチル、p-オキシ安息香酸ブチル、p-オキシ安息香酸プロピル、サリチル酸などのフェノール性水酸基を有する化合物が含まれる。これらは単独で使用されても、混合して使用されてもよい。

#### 【0013】

澱粉に熱可塑性を付与する補助手段として可塑剤が使用されてもよい。可塑剤としてはグリコール、グリセリン、ソルビトールなどのアルコール類が多く使用される。しかし、アルコールが前記カルボン酸系有機酸と先に反応し、エステルを形成し、香氣成分と反応せず、香氣成分が残ってしまうことが多い。一方、酸性を示すヒドロキシル基を持つ芳香族はアルコールと反応しないため、アルコール系の可塑剤と併用することができる。従って、有機酸を香氣成分中和剤として使用する際には可塑剤が香氣成分と反応しないことを予め調べておく必要がある。フェノール類は食品添加剤として既に指定されているものがあり、これらを選択することがより好ましい。

#### 【0014】

澱粉から発生する香氣成分の量は非常に微量である。従って、中和に必要な酸の量も少なくてもよい。澱粉は酸により加水分解を受けるため、大量に使用すると澱粉の分子量が著しく低下するため、過剰に使用することは避けなければならない。酸の使用量は澱粉重量に対し、0.5重量%以下、0.01重量%以上であるのが好ましい。0.01重量%未満では加熱時、香氣成分の発生が異臭として感知されるのを避けることができない。特に好ましいのは、0.1から0.05重量%である。中和する酸は配合量が少ないため、食品用途であっても食品添加物の指定添加物であれば衛生上問題はない。

#### 【0015】

澱粉に熱可塑性を付与する方法は例えば特許文献1の公知の方法を使用することができる。澱粉を供給する際に香氣成分にする以上の適当量の中和する酸を配合することにより、本発明の澱粉組成物を製造することができる。例えば特許文献1には「デンプンとエステル基を形成する化合物とを、水および炭酸ガスの存在下、炭酸ガスが超臨界状態または亜臨界状態となる条件下（たとえば、温度100～350℃、好ましくは135～200

℃、反応最高圧力 7.48～29.4 MPa、好ましくは 15.7～23.5 MPa の条件下)で、反応させることにより、デンプンの主鎖中の一部にエステル基を導入することができる。」と記載されている。

#### 【0016】

また「炭酸ガスの使用量は、水を基準として、たとえば、好ましくは 0.1～3 重量%とすることができる。炭酸ガスは、デンプンの分解反応の際、触媒的に作用するので、微量でも効果を発揮する。」と記載されているが、中和する酸を利用する本発明の場合は少なめの方が澱粉分子量の低下が少なく、実用性あるものとなる。

#### 【0017】

反応最高圧力は、経済的に特許文献 1 より温和な条件例えば 2～29.4 MPa、好ましくは 3～6 MPa とすることができる。「低圧すぎると、反応率が低下する。高圧すぎると、得られる加水分解縮重合デンプンが着色し、分子量が著しく低下、脆化する場合がある。反応時間は、たとえば 1～10 分間、好ましくは 3～5 分間とすることができる。長時間すぎると、得られる加水分解縮重合デンプンが着色し、分子量が著しく低下、脆化する場合がある。短時間すぎると反応率が低下し、十分な性能を有する加水分解縮重合デンプンが得られない場合がある。」と特許文献 1 には記載されているが 6 MPa 以下の圧力で、澱粉に熱可塑性を付与するに十分であることを新たに見出した。

#### 【0018】

水の使用量は、「たとえばデンプン 100 重量部（水分を除く）に対してデンプン中に含まれる水分（通常 12～13 重量%）と併せて 30～80 重量部、好ましくは 50～70 重量部とする。水の使用量が少ないとデンプンの反応率が低下する。水の使用量が多すぎると脱水縮重合反応率が低下し、分子量の回復が少なくなり、得られる加水分解縮重合デンプンの分子量が低下する傾向がある。また、加水分解縮重合デンプンを回収するための脱水に必要なエネルギーが大きくなり経済的に好ましくない。」と記載され、同様の結果が得られた。中和に使用する酸はこの水に溶解し、供給する。

#### 【0019】

本発明の澱粉組成物は生分解性樹脂と混合使用することができる。生分解性樹脂には例えば澱粉脂肪酸エステル、澱粉ポリエステル、酢酸セルロース、ポリビニルアルコール、ポリ(ε-カプロラクトン-プチレンサクシネート)、ポリカプロラクトン、ポリ乳酸、ポリ乳酸/ジオール・ジカルボン酸共重合体、ポリエステルカーボネート、ポリ-3-ヒドロキシ酪酸、ポリ(3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシヘキサノエート)、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート・コ・アジペート、ポリブチレンアジペート・コ・テレフタレート、ポリエチレンテレフタレートサクシネート等がある。

#### 【0020】

中ではポリブチレンアジペート・コ・テレフタレート、ポリエチレンテレフタレートサクシネート等の芳香族系生分解性樹脂は、伸度が大きく、耐熱性に優れ好ましい。近い将来、経済的にはポリ乳酸が最も廉価になる。また、成形物に硬い風合いが必要な場合にはポリ乳酸を配合すると良い。成形物には生分解性樹脂が 40～90 重量%含まれる。生分解性樹脂の量が少ないと引っ張り強度が小さくなり、90 重量%を越えると澱粉を利用する効果が低下する。好ましくは 45～70 重量%である。

#### 【0021】

本発明の澱粉組成物からなる成形物は可食性原料のみを適当に使用することにより、例えばフィルムに成形し、オブラートなどや、カプセル等の可食性包装材料として使用することができ、また可食性増粘剤として食品に添加配合することもできる。さらに生分解後の成分が可食性成分に限定されることにより、農業用肥料、種子などのカプセルとして使用することもできる。

#### 【0022】

本発明の澱粉と熱可塑性樹脂との混合物からなる成形物は熱可塑性樹脂で一般的に使用される成形方法、例えば押し出し成形、射出成形、インフレーションフィルム成形、Tダ

イフィルム成形、ブロー成形、回転成形などの製法により各種成形物を製造することができ、本発明は成形方法をこれらのみに限定するものではない。

#### 【0023】

20 ml のバイアル瓶にサンプル 10 g を入れ、180℃、1 分間加熱後のヘッドスペースに含まれる 5-アセチル-2, 3-ジヒドロ-1, 4-チアジン、2-アセチル-テトラヒドロピリジン、2-プロピオニル-1-ピロリン、2-アセチル-1-ピロリンおよびアセチルピラジンなどの含窒素環状香気成分の合計発生量は GCMS (ガスクロマト質量分析計) にて定法に従い測定した。

#### 【実施例 1】

##### 【0024】

市販コーンスターチ 100 重量部、イオン交換水 50 重量部および食品添加物の指定添加物であるグリセリン 50 重量部、食品添加物の指定添加物であるフェノール 0.1 重量部、炭酸ガス 1 重量部を混合し、50 mm ダブルベント付き 1 軸押し出し機に供給した。ベント口から開放、水封ポンプで脱水した。加熱最高温度 190℃、圧 2.9 MPa で澱粉を加水分解し、引き続き、急激に開放し脱水縮重合させた。全滞留時間を 3 分、原料の供給速度を 50 kg/時間とした。本発明の澱粉組成物を 100 メッシュのフィルターで濾過後、直径 1 mm のノズルから押し出し、ホットカッターでペレットに成形した。ペレット製造時ポップコーン臭いはしなかった。得られたペレットは、MI 値 (180℃) が 12 と良好な熱可塑性を示した。このペレットの含窒素環状香気成分の合計発生量は 0.1 ppm 未満であった。

##### 【0025】

このペレットと BASF 社製芳香族系生分解性樹脂「エコフレックス」を重量比 40:60 で混合し、タッキング防止剤にエルカアミド 0.3 重量% ドライブレンドし、ノズル径 10 cm のインフレーションフィルム製造機を用い、押し出し温度 170℃ で本発明の厚さ 50 μm のフィルムを製膜した。得られたフィルムの引っ張り強度 24 MPa、伸度 340% であり、ゴミ袋として使用するに実用上十分な機械物性を示した。また、十分なヒートシール強度があった。フィルム製膜時、ならびにフィルムにポップコーン臭はなかった。

##### 【0026】

比較のため、実施例 1 の配合からフェノールのみを除き、ペレットを製造した。ペレット製造時、ポップコーン臭が強かった。このペレットの含窒素環状香気成分の合計発生量は 15 ppm であった。また、製造したフィルムにもポップコーン臭が強に残った。

#### 【実施例 2】

##### 【0027】

フェノールの配合量を 2 重量部、1 重量部、0.02 重量部、0.01 重量部に変更した以外は実施例 1 と同様の方法で、4 種の澱粉組成物を製造した。

フェノール 2 重量部の場合、澱粉の分子量の低下が大きく、製造時にポップコーン臭はしなかったがペレットに造粒することができなかった。

フェノール 1 重量部の場合、製造時にポップコーン臭がせず、本発明のペレットに造粒することができた。なお、ペレットの含窒素環状香気成分の合計発生量は 0.1 ppm 未満であった。

フェノール 0.02 重量部の場合、製造時にポップコーン臭がせず、本発明のペレットに造粒することができた。ペレットの含窒素環状香気成分の合計発生量は 0.15 ppm であった。

フェノール 0.01 重量部の場合、ペレットの含窒素環状香気成分の合計発生量は 13 ppm で、芳香族系生分解性樹脂「エコフレックス」と 50:50 の重量比で製造したフィルムにもポップコーン臭が残った。

#### 【実施例 3】

##### 【0028】

フェノールの代わりに食品添加物の指定添加物である当量の 10% 塩酸を使用した以外

は、実施例 1 と同様の方法を実施し、ペレットを得た。本実施例においても、製造時にポップコーン臭はせず、ペレット含窒素環状香気成分の合計発生量は 0.1 ppm 未満であった。また、このペレットのみで製膜した厚さ 40  $\mu$ m のフィルムにもポップコーン臭はなかった。



## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 熱可塑性を付与された澱粉が成形される際に発生する焦げた臭いが除去、低減された澱粉組成物およびこの澱粉組成物を主原料として製造される成形物を廉価に提供する。

【解決手段】 澱粉組成物を、20 ml のバイアル瓶にサンプル 10 g を入れ、180℃、1 分間加熱後のヘッドスペースに含まれる含窒素環状香気成分の合計発生量が 10 ppm 未満であるものとする。含窒素環状香気成分は、5-アセチル-2,3-ジヒドロ-1,4-チアジン、2-アセチル-テトラヒドロピリジン、2-プロピオニル-1-ピロリン、2-アセチル-1-ピロリンおよびアセチルピラジンなどを含むものであり、この澱粉組成物は、熱可塑性樹脂とブレンドされてもよい。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 4 0 6 1 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 3 0 3 0 5 4 1 5 7 ]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 9 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

京都府長岡京市神足下八ノ坪 3 3 - 1

氏 名

内山 幸助